

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 40 39 960 A 1

51 Int. Cl. 5:
C 07 C 19/045
C 07 C 17/02
B 01 J 10/00

21 Aktenzeichen: P 40 39 960.5
22 Anmeldetag: 14. 12. 90
43 Offenlegungstag: 26. 9. 91

DE 40 39 960 A 1

30 Innere Priorität: 32 33 31

23.03.90 DE 40 09 315.8

71 Anmelder:

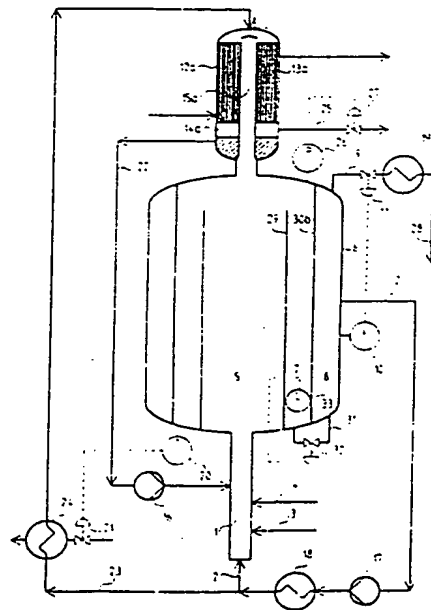
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

72 Erfinder:

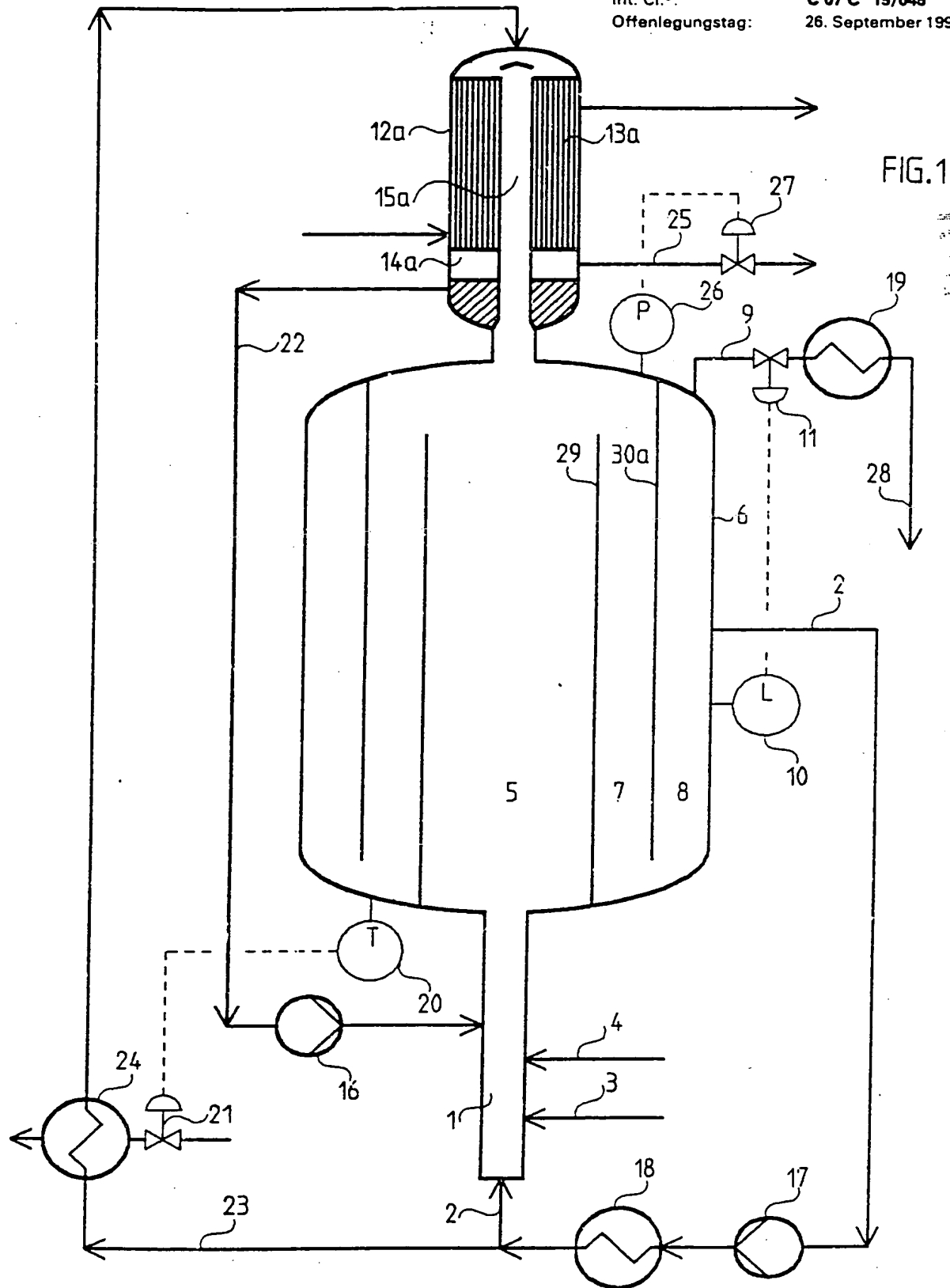
Rechmeier, Gerhard, Dipl.-Chem. Dr., 5042 Erftstadt, DE

64 Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von 1,2-Dichlorethan

57 Beim Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichlorethan durch Umsetzung von Ethylen mit Chlor bei Temperaturen von 110 bis 150°C und Drucken von 2,5 bis 7 bar in Gegenwart eines Katalysators speist man Ethylen und Chlor im Molverhältnis von (1,002 bis 1,015) : 1 unterhalb des Reaktors getrennt in den Kreislauf des 1,2-Dichlorethans ein und leitet es in den zylindrischen Mittelraum des Reaktors, wo die Umsetzung zu 1,2-Dichlorethan stattfindet; das 1,2-Dichlorethan strömt oben über den Rand des zylindrischen Mittelraums in den diesen umgebenden inneren Ringraum und wird dort von unten her in den inneren Ringraum umgebenden äußeren Ringraum des Reaktors geführt; man zieht aus dem äußeren Ringraum seitlich eine konstante Menge flüssiges 1,2-Dichlorethan als Reaktionsmedium ab, kühlt und führt es im Kreislauf von unten her in den Reaktor-Mittelraum zurück; am Kopf des äußeren Ringraums zieht man bei vermindertem Druck reines, gasförmiges 1,2-Dichlorethan als Produktion ab und kondensiert; das überschüssige Ethylen, die Inertgase aus dem technisch-reinen Chlor sowie 1,2-Dichlorethan-Brüden leitet man über Kopf des Reaktors dem Kopf eines Kondensators zu, von wo aus die Gase durch ein Kühlsystem nach unten strömen; das sich am Kondensator-Boden ansammelnde flüssige 1,2-Dichlorethan mit darin gelöstem Ethylen wird unterhalb des Reaktors in den Kreislauf des 1,2-Dichlorethans zurückgeführt; die der Aufrechterhaltung des Drucks im Reaktor und Kondensator dienenden Inertgase ...



DE 40 39 960 A 1



Beschreibung

Die EP-00 75 742 B1 (US-A-46 72 142) beschreibt bereits ein Verfahren zur Herstellung und Reinigung von 1,2-Dichlorethan durch Umsetzung von Ethylen und Chlor in einer Reaktionszone, welche ein umlaufendes flüssiges Medium mit einem Gehalt an chlorierten Kohlenwasserstoffen mit zwei Kohlenstoffatomen enthält, bei einer Temperatur unterhalb der Verdampfungstemperatur des Mediums bei dem in der Reaktionszone herrschenden Druck und in Gegenwart eines üblichen Katalysators zur Chlorübertragung und gegebenenfalls eines Inhibitors zur Verringerung der Nebenproduktbildung, unter Bildung von rohem 1,2-Dichlorethan, welches aus der Reaktionszone abgezogen und in einer anschließenden separaten Fraktionierkolonne gereinigt wird, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- a) etwa äquimolare Mengen von Ethylen und Chlor in das umlaufende flüssige Medium einleitet und nach intensiver Durchmischung in einer Mischzone das Gemisch in einer Reaktionszone bei einer Temperatur von etwa 75 – 200°C und einem Druck von etwa 1 – 15 bar zur Reaktion bringt, wobei die mittlere Verweilzeit des Reaktionsgemisches in der Misch- und Reaktionszone etwa 1 – 15 Stunden beträgt;
- b) aus der Reaktionszone einen Teil des flüssigen Reaktionsgemisches abzieht und letzteren in zwei Teilströme aufteilt, wobei ein Teilstrom zur Abgabe von Wärmeenergie einen Wärmeaustauscher passiert und danach mit verminderter Temperatur in die Misch- und Reaktionszone zurückfließt, während der zweite Teilstrom einem Entspannungsgefäß zugeführt wird, in welchem eine adäquate Menge des in der Reaktionszone gebildeten Reaktionsproduktes sowie gegebenenfalls ein Anteil nach anderer Verfahrensweise hergestelltes und der Reaktionszone zugeführtes 1,2-Dichlorethan aus dem zweiten Teilstrom verdampft, wobei die Dämpfe in eine Fraktionierkolonne eingeleitet werden, während der nichtverdampfte, flüssige Anteil des zweiten Teilstromes in die Misch- und Reaktionszone des umlaufenden flüssigen Mediums zurückkehrt;
- c) aus den in die Fraktionierkolonne eingeleiteten Dämpfen das 1,2-Dichlorethan destillativ unter Verwendung eines Teiles der im Wärmeaustauscher übertragenen Wärmeenergie abtrennt und letzteres über Kopf der Kolonne abzieht, wobei im Sumpf der Kolonne höherchlorierte Produkte anfallen, die abgezogen und separat aufgearbeitet werden.

Das umlaufende flüssige Medium besteht bevorzugt aus 1,2-Dichlorethan (EDC) und der Katalysator aus Eisen-III-chlorid.

Weiterhin beschreibt die EP-00 82 342 B1 ein Katalysatorgemisch zur Herstellung von 1,2-Dichlorethan (EDC) durch Reaktion von Ethylen mit Chlor, welches aus äquivalenten Mengen von wasserfreiem Eisen-III-chlorid und einer Stickstoffbase oder deren Salz, insbesondere Ammoniumchlorid, besteht.

Schließlich beschreibt die EP-01 11 203 B1 (US-A-47 74 373) ein solches Verfahren, bei dem man als Katalysator ein wasserfreies Tetrachloroferrat (1-), dessen Kation ein Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall ist, verwendet.

Überraschenderweise gelang es nun, das Verfahren

der EP00 75 742 B1 bedeutend zu vereinfachen und unter Verzicht auf jegliche Fraktionierkolonnen zu einem "EDC Ein-Topfverfahren" umzugestalten. Beibehalten wird der für den Wärmeaustausch unumgängliche EOC-Flüssigkreislauf, aber das Entspannungsgefäß entfällt bzw. wird gewissermaßen in den Reaktor selbst hineinverlegt. Das unmittelbar aus dem Reaktor als Produktion gasförmig abgezogene EDC wird lediglich kondensiert und bedarf keiner weiteren Behandlung. Es ist trocken, chlorfrei und hat eine Reinheit von über 99,95 Gew.-%. Bei der erfindungsgemäßen Herstellung von EDC fallen praktisch keine Nebenprodukte oder Waschwässer an, die entsorgt werden müßten. Als Katalysator wird ein für diese Reaktion üblicher Katalysator eingesetzt, vorzugsweise ein Alkalitetrachloroferrat, das nicht ergänzt werden muß. Weitere Vorteile des erfindungsgemäßen "EDC Ein-Topfverfahrens" sind die minimale technische Ausrüstung und die geringen Investkosten.

Im einzelnen betrifft die Erfindung nunmehr ein Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichlorethan durch Umsetzung von Ethylen mit technisch-reinem, inertgashaltigem Chlor in einem Reaktor, welcher im Kreislauf geführtes 1,2-Dichlorethan als Reaktionsmedium enthält, bei Temperaturen von 110 bis 150°C und Drucken von 2,5 bis 7 bar in Gegenwart eines zur Chlor-Übertragung üblichen Katalysators, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß

a) man Ethylen und Chlor im Molverhältnis von (1,002 bis 1,015) : 1 unterhalb des Reaktors getrennt in den Kreislauf des 1,2-Dichlorethans einspeist und in den zylindrischen Mittelraum des Reaktors leitet, wo die Umsetzung zu 1,2-Dichlorethan stattfindet; daß das 1,2-Dichlorethan oben über den Rand des zylindrischen Mittelraums in den diesen umgebenden inneren Ringraum strömt und dort von unten her in den den inneren Ringraum umgebenden äußeren Ringraum des Reaktors geführt wird; daß man aus dem äußeren Ringraum seitlich eine konstante Menge flüssiges 1,2-Dichlorethan als Reaktionsmedium abzieht, in einer Wärmeaustauschzone abkühlt und im Kreislauf von unten her in den Reaktor-Mittelraum zurückführt; und daß man am Kopf des äußeren Ringraums bei einem gegenüber dem Reaktionsdruck verminderten Druck reinstes, gasförmiges 1,2-Dichlorethan als Produktion abzieht und in einer Wärmeaustauschzone kondensiert;

b) man das überschüssige Ethylen, die Inertgase aus dem technisch-reinen Chlor sowie 1,2-Dichlorethan-Brüden über Kopf des Reaktors dem Kopf eines Kondensators zuleitet, von wo aus die Gase durch ein Kühlsystem nach unten strömen; daß das sich am Kondensator-Boden ansammelnde flüssige 1,2-Dichlorethan mit darin gelöstem Ethylen unterhalb des Reaktors in den Kreislauf des 1,2-Dichlorethans zurückgeführt wird; und daß die der Aufrechterhaltung des Drucks im Reaktor und Kondensator dienenden Inertgase sich in einem Zwischenraum zwischen dem Boden und dem Kühlsystem des Kondensators ansammeln und von dort seitlich abgezogen werden.

c) man 1,2-Dichlorethan aus dem Kreislauf des 1,2-Dichlorethans entnimmt, kühlt und auf den Kopf des Kondensators versprüht.

Weiterhin kann das Verfahren der Erfindung bevor-

zugt und wahlweise dadurch gekennzeichnet sein, daß 1. die sich am Kopf des Reaktors ansammelnden Gase durch die Mitte des Kondensators nach oben strömen, am Kopf des Kondensators umgelenkt werden und durch das Kühlsystem nach unten strömen; 2. man den Druck im Reaktor durch die Menge der aus dem Kondensator-Zwischenraum abgezogenen Inertgase steuert; 3. man die Kühlung des zur Versprühung auf den Kopf des Kondensators bestimmten 1,2-Dichlorethans durch die Temperatur im inneren Ringraum des Reaktors steuert; 4. man die Menge des am Kopf des äußeren Ringraums abgezogenen gasförmigen 1,2-Dichlorethans durch die Standhöhe des flüssigen 1,2-Dichlorethans im äußeren Ringraum steuert.

Das Verfahren und die Vorrichtung der Erfindung seien im folgenden anhand der Zeichnungen näher erläutert:

Fig. 1 zeigt eine mögliche Form der erfindungsgemäßen Vorrichtung im Schnitt.

Der Injektor (1), der mit über Leitung (2) im Kreislauf herangeführtem 1,2-Dichlorethan (EDC) betrieben wird, saugt über Leitung (3) inertgashaltiges Chlor an. Das Ethylen strömt mit eigenem Druck aus Leitung (4) in den Injektor (1) ein. Kreislauf-EDC, inertgashaltiges Chlor und Ethylen gelangen aus dem Injektor (1) in den zylindrischen Mittelraum (5) des Reaktors (6), wo sich Chlor und Ethylen bei Reaktions-Temperaturen von 110 bis 150°C und Drucken von 2,5 bis 7 bar, vorzugsweise bei 125 bis 130°C und 3,5 bis 4 bar, zu EDC umsetzen. Das neu gebildete EDC fließt zusammen mit dem Kreislauf-EDC über den oberen Rand des zylindrischen Mittelraumes (5) in den inneren Ringraum (7). Am Boden des Reaktors (6) fließt das EDC weiter in den äußeren Ringraum (8), in dem es bis zu einer Höhe oberhalb der seitlich aus dem Reaktor (6) herausgeführten EDC-Kreislaufleitung (2) emporsteigt. Somit besteht eine beträchtliche Differenz der Standhöhen im inneren Ringraum (7) einerseits und im äußeren Ringraum (8) andererseits. Die Räume (5), (7) und (8) werden durch zylindrische Wandungen (29) und (30a) überwiegend voneinander abgegrenzt. Die zylindrische Wandung (29) ist an der Innenseite des Bodens des Reaktors (6) befestigt, oben offen und scheidet die Räume (5) und (7) voneinander. Demgegenüber ist die zylindrische Wandung (30a) an der Innenseite des Kopfes des Reaktors (6) befestigt, unten offen und scheidet die Räume (7) und (8) überwiegend voneinander.

Durch Öffnen des Ventils (11) wird der Druck im oberen Teil, dem Gasraum, des äußeren Ringraums (8) im Vergleich zum Druck des Gasraums oberhalb der Räume (5) und (7) um etwa 0,5 bar verringert, so daß eine dem jeweils neu hergestellten EDC entsprechende Menge EDC dampfförmig über Leitung (9) entnommen werden kann. Durch die Druckverminderung im oberen Teil des äußeren Ringraums (9) von z. B. 3,5 auf 3,0 bar sinkt dort auch die Temperatur von z. B. 130°C auf 125°C. Die Entnahme von gasförmigem EDC wird mittels Standmessung (10) und Ventil (11) so gesteuert, daß sich im äußeren Ringraum (8) eine konstante Flüssigkeitshöhe einstellt. Das EDC-Gas wird im Wärmeaustauscher (19) verflüssigt und über Leitung (28) abgezogen. Es ist so rein, daß es ohne Fraktionierung direkt der thermischen Spaltung zu Vinylchlorid zugeführt werden kann.

Zur restlosen Umsetzung des Chlors ist ein kleiner Ethylenüberschuß von z. B. 0,2 bis 0,5 Mol-% erforderlich. Diese überschüssige Ethylenmenge strömt zusammen mit den im technischen Chlorgas stets in einer

Menge von etwa 2 bis 4 Vol.-% vorhandenen Fremd- bzw. Inertgasen (CO_2 , N_2 , O_2 , H_2) und mit den EDC-Brüden aus dem Mittelraum (5) nach oben durch das senkrecht angeordnete Zentralrohr (15a) des Kondensators (12a), in dessen Oberteil die Gase umgelenkt und in die Kühlrohre (13a) eingeführt werden. In den Kühlrohren (13a), die mit Kühlwasser von 15°C bis 20°C beaufschlagt werden, kondensieren die EDC-Brüden; das flüssige EDC löst das gasförmige Ethylen und sammelt sich im Ringraum (14a) am Boden des Kondensators (12a), von wo es über Leitung (22) von der Pumpe (16) angesaugt und im Kreislauf wieder in den Injektor (1) gepumpt wird. Dadurch wird der Ethylenüberschuß zurückgewonnen und wieder dem Reaktor (6) zugeführt. Weiteres zum Lösen des Ethylens erforderliches flüssiges EDC wird dem Kreislauf-EDC aus Leitung (2) entnommen und über Leitung (23) mit Kühler (24) dem Kopf des Kondensators (12a) zugeführt und dort versprüht, wodurch gleichzeitig eine Feinsteuerung (Konstanthaltung) der Reaktionstemperatur im Reaktor (6) erreicht wird.

Die Reaktionswärme der Ethylenchlorierung zu EDC beträgt in der Flüssigphase etwa 2 190 000 KJ je t EDC-Produktion. Der Hauptanteil dieser Bildungswärme wird mit dem Kreislauf-EDC über Leitung (2) aus dem Reaktor (6) abgeführt. Je 1 t über Leitung (29) abgezogenes Reinprodukt werden 50 bis 80 t EDC über Leitung (2) (davon 3 bis 5 t EDC über Leitung 23) im Kreislauf geführt. Dieses Kreislauf-EDC wird von der Pumpe (17) durch den Wärmeaustauscher (18) gefördert, wo die Reaktionswärme in variabler Weise zur Dampfgewinnung, Produktvorwärmung oder zur Beheizung von Kolonnen genutzt werden kann. Die Temperatur des Kreislauf-EDC hinter dem Wärmeaustauscher (18) liegt etwa 10 bis 50°C unterhalb der Reaktionstemperatur.

Ein weiterer Anteil der Reaktionswärme wird zur Verdampfung des produzierten EDC genutzt, welches dampfförmig über Leitung (9) in den Wärmeaustauscher (19) strömt, wo die Kondensationswärme des EDC zur Produktvorwärmung oder zur Warmwasserbereitung genutzt werden kann.

Ein kleiner Teil der Reaktionswärme — etwa 6% — wird zur Temperaturführung im Reaktor (6) benötigt. Die Temperatur-Messung (20) am Boden des inneren Ringraums (7) steuert mittels Ventil (21) die Menge des Kühlwassers, das im Kühler (24) das über Leitung (23) dem Kopf des Kondensators (12a) zugeführte Kreislauf-EDC kühlt. Auf diese Weise wird die Reaktionstemperatur im Reaktor (6) konstant gehalten.

Der Druck im Reaktor (6) wird mit den aus dem technischen Chlorgas stammenden Inertgasen gehalten, die sich unterhalb der Kühlrohre (13a) im Ringraum (14a) sammeln und über Leitung (25) entspannt werden. Die Steuerung des Drucks erfolgt über die Druckmessung (26) am Reaktor (6) in Verbindung mit Ventil (27) in Leitung (25).

Das Kreislauf-EDC enthält 0,03 bis 0,5 Gew.-% eines für die Direktchlorierung von Ethylen üblichen Katalysators, vorzugsweise eines wasserfreien Alkali- oder Ammonium-Tetrachloroferrats. Bevorzugt sind die Tetrachloroferrate des Natriums oder Kaliums, insbesondere das Natriumtetrachloroferrat (Na FeCl_4).

Fig. 2 stimmt mit Fig. 1 überein, jedoch ist Art und Lage des Kondensators in allgemeinerer Form dargestellt.

Die überschüssige Ethylenmenge strömt zusammen mit den Fremdbzw. Inertgasen und den EDC-Brüden

aus dem Mittelraum (5) des Reaktors (6) nach oben durch ein Zufuhrrohr (15b) seitlich von außen in den Kopf eines Kondensators (12b) und von dort nach unten durch Kühlrohre (13b). In den Kühlrohren (13b), die mit Kühlwasser von 15°C bis 20°C beaufschlagt werden, kondensieren die EOC-Brüden; das flüssige EDC löst das gasförmige Ethylen und sammelt sich im Bodenraum (14b) des Kondensators (12b). Die Funktion der Leitungen (22), (23) und (25) ist dieselbe wie in Fig. 1 beschrieben.

Fig. 3 stimmt mit Fig. 1 überein, jedoch ist die zylindrische Wandung (30b) sowohl am Kopf als auch am Boden des Reaktors (6) befestigt und trennt somit die Ringräume (7) und (8) innerhalb des Reaktors (6) vollständig voneinander. Die Ringräume (7) und (8) sind jedoch unterhalb des Reaktors (6) über eine mit Ventil (32) versehene Außenleitung (31) miteinander verbunden, wobei der innere Ringraum (7) einen Standmesser (33) zur Steuerung des Ventils (32) aufweist.

Auf diese Weise werden die Flüssigkeitsstände und die Drücke in den Ringräumen (7) und (8) völlig unabhängig voneinander, wodurch man in der Wahl der Höhe des Reaktors (6) ebenfalls unabhängig wird.

Selbstverständlich kann in der Vorrichtung der Fig. 3 der dem Reaktor (6) aufsitzende Kondensator (12a) auch gegen einen Kondensator (12b) entsprechend Fig. 2 ausgetauscht werden.

Die Erfindung betrifft somit auch eine Vorrichtung zur Durchführung des geschilderten Verfahrens, welche gekennzeichnet ist durch

- a) einen als Reaktor dienenden geschlossenen, oben und unten abgerundeten, zylindrischen Stahlbehälter (6) mit einem zylindrischen Mittelraum (5), einem diesen umgebenden inneren Ringraum (7) und einen den inneren umgebenden äußeren Ringraum (8), wobei die Räume (5), (7) und (8) durch zylindrische Wandungen (29) und (30a oder b) voneinander geschieden sind, der Mittelraum (5) jedoch oben mit dem inneren Ringraum (7) in offener Verbindung steht und der innere Ringraum (7) unten mit dem äußeren Ringraum (8) strömungsmäßig verbunden ist; einen zentral von unten in den zylindrischen Mittelraum (5) einmündenden Injektor (1) für im Kreislauf geführtes, flüssiges 1,2-Dichlorethan; in den Injektor (1) seitlich einmündende Zuführungsleitungen (3) für Chlor und (4) für Ethylen; eine aus dem äußeren Ringraum (8) seitlich herausgeführte und in den Injektor (1) mündende Kreislaufleitung (2) für flüssiges 1,2-Dichlorethan, in der eine Pumpe (17) und ein Wärmeaustauscher (18) angeordnet sind; und eine Entnahmeleitung (9) für gasförmiges 1,2-Dichlorethan am Kopf des äußeren Ringraums (8) mit Ventil (11), Wärmeaustauscher (19) und Abnahmeleitung (28) für produziertes, verflüssigtes 1,2-Dichlorethan;
- b) einen senkrecht angeordneten Kondensator (12a oder b) mit Kühlrohren (13a oder b) zur Abkühlung der vom Kopf des Reaktors (6) über ein Zufuhrrohr (15a oder b) zum Kopf des Kondensators (12a oder b) strömenden Gase; einen Bodenraum (14a oder b) im Kondensator (12) zur vorübergehenden Aufnahme von gekühlten Inertgasen und kondensiertem 1,2-Dichlorethan; eine seitliche Abzugsleitung (25) mit Ventil (27) am Bodenraum (14a oder b) zur Entspannung von Inertgasen und eine Abzugsleitung (22) mit Pumpe (16) am Bodenraum (14a oder b) zur Abnahme von kondensiertem 1,2-Dichlorethan;

han;

c) eine von der Kreislaufleitung (2) hinter dem Wärmeaustauscher (18) abzweigende und auf den Kopf des Kondensators (12a oder b) führende Leitung (23), in der ein Kühler (24) mit Ventil (21) in der Kühlwasserzufuhr angeordnet ist, zum Aufsprühen von 1,2-Dichlorethan auf die vom Reaktor (6) her einströmenden Gase.

Weiterhin kann die Vorrichtung der Erfindung bevorzugt und wahlweise dadurch gekennzeichnet sein, daß

1. der innere Ringraum (7) und der äußere Ringraum (8) unten in offener Verbindung zueinander stehen;
2. der innere Ringraum (7) und der äußere Ringraum (8) unterhalb des Reaktors (6) über eine mit Ventil (32) versehene Außenleitung (31) miteinander verbunden sind;
3. der innere Ringraum (7) einen Standmesser (33) zur Steuerung des Ventils (32) in der Außenleitung (31) aufweist;
4. die Abzugsleitung (22) in den Injektor (1) einmündet;
5. dem Reaktor (6) ein Kondensator (12a) mit einem darin senkrecht angeordneten Zentralrohr (15a) aufsitzt; daß um das Zentralrohr (15a) Kühlrohre (13a) zur Abkühlung der durch das Zentralrohr (15a) aufsteigenden und am Kopf des Kondensators (12a) umgelenkten Gase ringförmig angeordnet sind; und daß der Bodenraum des Kondensators (12a) einen Ringraum (14a) um das Zentralrohr (15a) bildet;
6. am Kopf des Reaktors (6) ein Druckmesser (26) zur Steuerung des Ventils (27) in der Abzugsleitung (25) angeordnet ist;
7. am Boden des inneren Ringraums (7) des Reaktors (6) ein Temperaturmesser (20) zur Steuerung des Ventils (21) in der Kühlwasserzufuhr zum Kühler (24) angeordnet ist;
8. dem äußeren Ringraum (8) ein Standmesser (10) zur Steuerung des Ventils (11) in der Entnahmeleitung (9) für gasförmiges 1,2-Dichlorethan zugeordnet ist.

Beispiel 1

In der in Fig. 1 der Zeichnung dargestellten und voranstehend beschriebenen Vorrichtung wurden 2500 kg/h 1,2-Dichlorethan (EDC) als Reaktionsmedium ständig im Kreislauf geführt, davon 150 kg/h über Leitung (23). Über Leitung (3) wurden 35,95 kg/h technisches Chlorgas mit einem Inertgasgehalt von 3,7 Vol.-% (1,4 Vol.-% CO₂, 0,2 Vol.-% O₂, 1,8 Vol.-% N₂, 0,3 Vol.-% H₂) und über Leitung (4) 14,10 kg/h reines Ethylen mit nur etwa 600 Vol.-ppm Fremdstoffen (27 Vol.-ppm Methan, < 5 Vol.-ppm Acetylen, 470 Vol.-ppm Ethan, < 50 Vol.-ppm Propan, < 50 Vol.-ppm Propylen) dem Injektor (1) zugeführt. Der Ethylenüberschuß errechnet sich zu 0,5 Mol.-%.

Das Kreislauf-EDC enthält 0,1 Gew.-% Natriumtetrachloroferrat (Na FeCl₄) als Katalysator. Die Temperatur im inneren Ringraum (7) wurde auf 130°C, der Druck auf 4 bar gehalten. Über Leitung (28) wurden 49,46 kg/h reinstes EDC als Produktion abgezogen.

Das produzierte EDC wies eine Reinheit von 99,96 Gew.-% auf und war ohne Nachbehandlung für die thermische Spaltung zu Vinylchlorid geeignet. Die Ne-

benprodukte waren 100 Vol.-ppm Ethylen, 100 Vol.-ppm HCl, 90 Vol.-ppm 1,1-EDC, 300 Vol.-ppm 1,1,2-Trichlorethylen.

Die EDC-Ausbeute, berechnet auf umgesetztes Ethylen, betrug 99,7%, und berechnet auf umgesetztes Chlor, 99,65%.

Beispiel 2

In der in Fig. 3 der Zeichnung dargestellten und voranstehend beschriebenen Vorrichtung wurden 660 t/h 1,2-Dichlorethan (EDC) als Reaktionsmedium ständig im Kreislauf geführt, davon 39,6 t/h über Leitung (23). Über Leitung (3) wurden 7.909 t/h technisches Chlorgas mit einem Inertgasgehalt von 3,5 Vol.-% (1,3 Vol.-% CO₂, 0,3 Vol.-% O₂, 1,7 Vol.-% N₂, 0,2 Vol.-% H₂) und über Leitung (4) 3.102 t/h reines Ethylen mit nur etwa 545 Vol.-ppm Fremdstoffen (20 Vol.-ppm Methan, < 5 Vol.-ppm Acetylen, 450 Vol.-ppm Ethan, 40 Vol.-ppm Propan, 30 Vol.-ppm Propylen) dem Injektor (1) zugeführt. Der Ethylenüberschuß errechnet sich zu 0,5 Mol.-%.

Das Kreislauf-EDC enthielt 0,25 Gew.-% Natriumtetrachloroferrat (Na FeCl₄) als Katalysator. Die Temperatur im inneren Ringraum (7) wurde auf 125°C, der Druck auf 3,5 bar gehalten. Über Leitung (28) wurden 10.881 t/h reinstes EDC als Produktion abgezogen.

Das produzierte EDC wies eine Reinheit von 99,94 Gew.-% auf und war ohne Nachbehandlung für die thermische Spaltung zu Vinylchlorid geeignet. Die Nebenprodukte waren 100 Vol.-ppm Ethylen, 100 Vol.-ppm HCl, 70 Vol.-ppm 1,1-EDC, 330 Vol.-ppm 1,1,2-Trichlorethylen.

Die EDC-Ausbeute, berechnet auf umgesetztes Ethylen, betrug 99,6%, und berechnet auf umgesetztes Chlor, 99,55%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichlorethan durch Umsetzung von Ethylen mit technisch-reinem, inertgashaltigem Chlor in einem Reaktor, welcher im Kreislauf geführtes 1,2-Dichlorethan als Reaktionsmedium enthält, bei Temperaturen von 110 bis 150°C und Drucken von 2,5 bis 7 bar in Gegenwart eines zur Chlorübertragung üblichen Katalysators, **dadurch gekennzeichnet**, daß

a) man Ethylen und Chlor im Molverhältnis von (1,002 bis 1,015) : 1 unterhalb des Reaktors getrennt in den Kreislauf des 1,2-Dichlorethans einspeist und in den zylindrischen Mittelraum des Reaktors leitet, wo die Umsetzung zu 1,2-Dichlorethan stattfindet; daß das 1,2-Dichlorethan oben über den Rand des zylindrischen Mittelraums in den diesen umgebenden inneren Ringraum strömt und dort von unten her in den inneren Ringraum umgebenden äußeren Ringraum des Reaktors geführt wird; daß man aus dem äußeren Ringraum seitlich eine konstante Menge flüssiges 1,2-Dichlorethan als Reaktionsmedium abzieht, in einer Wärmeaustauschzone abkühlt und im Kreislauf von unten her in den Reaktor-Mittelraum zurückführt; und daß man am Kopf des äußeren Ringraums bei einem gegenüber dem Reaktionsdruck verminderten Druck reinstes, gasförmiges 1,2-Dichlorethan als Produktion abzieht und in einer Wärmeaustauschzone

kondensiert;

b) man das überschüssige Ethylen, die Inertgase aus dem technisch-reinen Chlor sowie 1,2-Dichlorethan-Brüden über Kopf des Reaktors dem Kopf eines Kondensators zuleitet, von wo aus die Gase durch ein Kühlsystem nach unten strömen; daß das sich am Kondensator-Boden ansammelnde flüssige 1,2-Dichlorethan mit darin gelöstem Ethylen innerhalb des Reaktors in den Kreislauf des 1,2-Dichlorethans zurückgeführt wird; und daß die der Aufrechterhaltung des Drucks im Reaktor und Kondensator dienenden Inertgase sich in einem Zwischenraum zwischen dem Boden und dem Kühlsystem des Kondensators ansammeln und von dort seitlich abgezogen werden;

c) man 1,2-Dichlorethan aus dem Kreislauf des 1,2-Dichlorethans entnimmt, kühlt und auf den Kopf des Kondensators versprüht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die sich am Kopf des Reaktors ansammelnden Gase durch die Mitte des Kondensators nach oben strömen, am Kopf des Kondensators umgelenkt werden und durch das Kühlsystem nach unten strömen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Druck im Reaktor durch die Menge der aus dem Kondensator-Zwischenraum abgezogenen Inertgase steuert.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kühlung des zur Versprühung auf den Kopf des Kondensators bestimmten 1,2-Dichlorethans durch die Temperatur im inneren Ringraum des Reaktors steuert.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Menge des am Kopf des äußeren Ringraums abgezogenen gasförmigen 1,2-Dichlorethans durch die Standhöhe des flüssigen 1,2-Dichlorethans im äußeren Ringraum steuert.

6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch

a) einen als Reaktor dienenden geschlossenen, oben und unten abgerundeten, zylindrischen Stahlbehälter (6) mit einem zylindrischen Mittelraum (5), einem diesen umgebenden inneren Ringraum (7) und einen den inneren umgebenden äußeren Ringraum (8), wobei die Räume (5), (7) und (8) durch zylindrische Wandungen (29) und (30 a oder b) voneinander geschieden sind, der Mittelraum (5) jedoch oben mit dem inneren Ringraum (7) in offener Verbindung steht und der innere Ringraum (7) unten mit dem äußeren Ringraum (8) strömungsmäßig verbunden ist; einen zentral von unten in den zylindrischen Mittelraum (5) einmündenden Injektor (1) für im Kreislauf geführtes, flüssiges 1,2-Dichlorethan; in den Injektor (1) seitlich einmündende Zuführungsleitungen (3) für Chlor und (4) für Ethylen; eine aus dem äußeren Ringraum (8) seitlich herausgeführte und in den Injektor (1) mündende Kreislaufleitung (2) für flüssiges 1,2-Dichlorethan, in der eine Pumpe (17) und ein Wärmeaustauscher (18) angeordnet sind; und eine Entnahmeleitung (9)

für gasförmiges 1,2-Dichlorethan am Kopf des äußeren Ringraums (8) mit Ventil (11), Wärmeaustauscher (19) und Abnahmeleitung (28) für produziertes, verflüssigtes 1,2-Dichlorethan; b) einen senkrecht angeordneten Kondensator (12a oder b) mit Kühlrohren (13a oder b) zur Abkühlung der vom Kopf des Reaktors (6) über ein Zufuhrrohr (15a oder b) zum Kopf des Kondensators (12a oder b) strömenden Gase; einen Bodenraum (14a oder b) im Kondensator (12) zur vorübergehenden Aufnahme von gekühlten Inertgasen und kondensiertem 1,2-Dichlorethan; eine seitliche Abzugsleitung (25) mit Ventil (27) am Bodenraum (14a oder b) zur Entspannung von Inertgasen und eine Abzugsleitung (22) mit Pumpe (16) am Bodenraum (14a oder b) zur Abnahme von kondensiertem 1,2-Dichlorethan; c) eine von der Kreislaufleitung (2) hinter dem Wärmeaustauscher (18) abzweigende und auf den Kopf des Kondensators (12a oder b) führende Leitung (23), in der ein Kühler (24) mit Ventil (21) in der Kühlwasserzufuhr angeordnet ist, zum Aufsprühen von 1,2-Dichlorethan auf die vom Reaktor (6) her einströmenden Gase.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der innere Ringraum (7) und der äußere Ringraum (8) unten in offener Verbindung zueinander stehen.
8. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der innere Ringraum (7) und der äußere Ringraum (8) unterhalb des Reaktors (6) über eine mit Ventil (32) versehene Außenleitung (31) miteinander verbunden sind.
9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der innere Ringraum (7) einen Standmesser (33) zur Steuerung des Ventils (32) in der Außenleitung (31) aufweist.
10. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Abzugsleitung (22) in den Injektor (1) einmündet.
11. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß dem Reaktor (6) ein Kondensator (12a) mit einem darin senkrecht angeordneten Zentralrohr (15a) aufsitzt; daß um das Zentralrohr (15a) Kühlrohre (13a) zur Abkühlung der durch das Zentralrohr (15a) aufsteigenden und am Kopf des Kondensators (12a) umgelenkten Gase ringförmig angeordnet sind; und daß der Bodenraum des Kondensators (12a) einen Ringraum (14a) um das Zentralrohr (15a) bildet.
12. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß am Kopf des Reaktors (6) ein Druckmesser (26) zur Steuerung des Ventils (27) in der Abzugsleitung (25) angeordnet ist.
13. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß am Boden des inneren Ringraums (7) des Reaktors (6) ein Temperaturmesser (20) zur Steuerung des Ventils (21) in der Kühlwasserzufuhr zum Kühler (24) angeordnet ist.
14. Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß dem äußeren Ringraum (8) ein Standmesser (10) zur Steuerung des Ventils (11) in der Entnahmeleitung (9) für gasförmiges 1,2-Dichlorethan zugeordnet ist.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

FIG.2

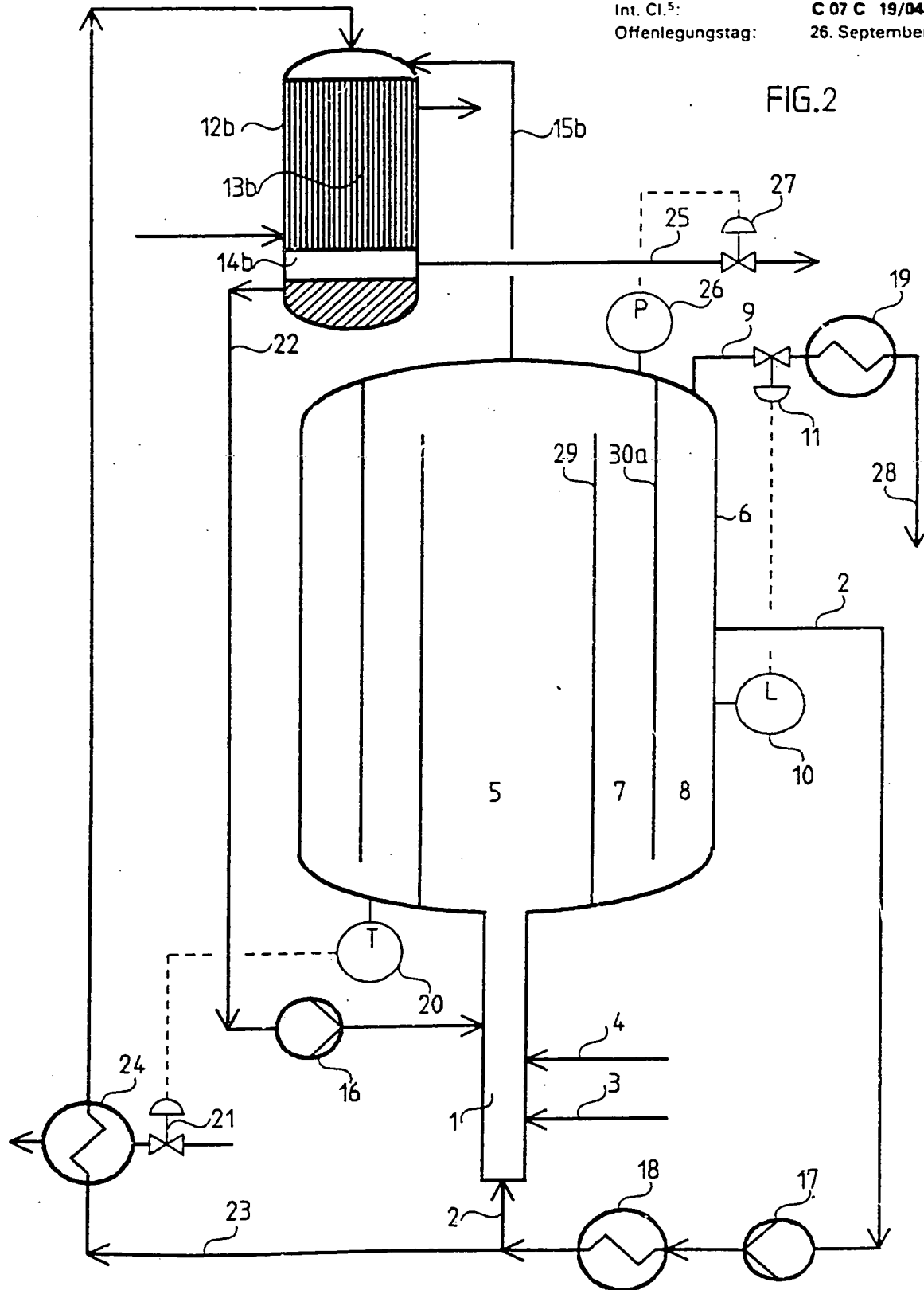


FIG.3

